

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 099 735 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(51) Int Cl.7: **C09D 17/00, C09D 11/02,  
C09D 7/12**

(21) Anmeldenummer: 00124043.1

(22) Anmeldetag: 04.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 11.11.1999 DE 19954260

(71) Anmelder: Degussa AG  
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:  
• Kalbitz, Werner  
63517 Rodenbach (DE)  
• Karl, Alfons, Dr.  
63584 Gründau (DE)  
• Kleinhenz, Horst  
63538 Grosskrotzenburg (DE)  
• Tauber, Gerd  
63500 Seligenstadt (DE)

(54) **Wässrige Rußdispersionen**

(57) Wäßrige Rußdispersionen, wobei die Rußdispersionen netzmittelfrei sind und mindestens einen ozonoxidierten Ruß enthalten. Sie werden hergestellt, indem man den ozonoxidierten Ruß und die anderen Bestandteile in Wasser dispergiert.

Sie können zur Herstellung von Ink-Jet-Tinten, Drucktinten und wasserbasierende Lacksysteme verwendet werden.

EP 1 099 735 A2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wäßrige Rußdispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] Wäßrige Rußdispersionen werden zur Herstellung von Druckfarben oder auch direkt als Tinten bei zum Beispiel Tintenstrahldruckern (Ink-Jet) eingesetzt.

[0003] Das Ink-Jet-Druckverfahren ist eine bekannte Vervielfältigungstechnik, bei der die Druckfarbe drucklos, also ohne Kontakt des Druckkopfes mit dem Druckmedium, übertragen wird. Dabei werden Tintentropfen aus einer Düse auf ein Empfangsmaterial gespritzt, wobei deren Ablenkung elektronisch steuerbar ist. Diese Technik, auch als druckloses Drucken bezeichnet, eignet sich insbesondere zum Bedrucken von Produkten mit unregelmäßigen Oberflächen und Verpackungen, weil zwischen Druckkopf und Bedruckstoff ein gewisser Abstand besteht. Das Druckverfahren ist sehr flexibel und relativ preiswert und wird deshalb auch im Computerdruck, etwa als Arbeitsplatzdrucker, verwendet. Zunehmend kommt das Ink-Jet-Verfahren auch im industriellen Bereich, etwa in der Außenwerbung, zur Anwendung. In der Außenwerbung muß die Tinte besondere Anforderungen an Lichtechtheit und Wasserbeständigkeit erfüllen. Darüber hinaus müssen die Farbbestandteile sehr feinteilig sein, damit die Druckdüsen nicht verstopfen. Als farbgebende Substanzen werden sowohl Farbstoffe wie in jüngerer Zeit auch Pigmente verwendet. Letztere haben den Vorteil gegenüber Farbstoffen, daß die Lichtechtheit sehr hoch ist und daß sie wasserbeständig sind. Pigmente haben einen Nachteil gegenüber Farbstoffen, der darin besteht, daß sie nur durch eine Behandlung mit oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden) stabile Dispersionen mit hoher Lagerbeständigkeit bilden. Pigmentteilchen liegen nicht in der Form von Primärteilchen vor sondern in der Form von Aggregaten. Pigmentaggregate sind größer als lösliche Farbstoffe. Sind Pigmentaggregate nicht ausreichend fein dispergiert, verstopfen sie die Düsen des Druckkopfes. Große Aggregate verändern außerdem die Lichtabsorptionseigenschaften des Pigmentrußes. Eine Vergräulichung der Drucke und ein Verlust an Deckkraft ist die Folge.

[0004] Erste Patente, die die Verwendung von Pigmentrußen in Ink-Jet-Tinten behandeln, sind die Schriften US-A 5,085,698 und US-A 5,320 668. Darin wird die Verwendung von wasserlöslichen Acrylaten zur Pigmentstabilisierung beschrieben.

[0005] Es ist bekannt, wäßrige Rußdispersionen mit Rußen, deren mittlere Primärteilchengröße nicht größer als 30 nm und deren DBP-Zahl mindestens 75 ml/100 g beträgt, herzustellen (US-A 5,538,548).

[0006] Es ist weiterhin bekannt, wäßrige Rußdispersionen unter Verwendung von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln und wasserlöslichen Acrylharzen herzustellen (US-A 5,609,671).

[0007] Die bekannten wäßrigen Rußdispersionen weisen den Nachteil auf, daß diese zur Herstellung beziehungsweise Stabilisierung der Dispersion mindestens ein Netzmittel benötigen.

[0008] Es besteht somit die Aufgabe, Rußdispersionen, die diesen Nachteil nicht aufweisen, herzustellen.

[0009] Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Rußdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Rußdispersion netzmittelfrei ist und mindestens einen ozonoxidierten Ruß enthält.

[0010] Als Ausgangsruß für die Ozonoxidation können Fumace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruße, Si-haltige Ruße, bekannt aus WO 98/45361 oder DE 19613796, Inversionsruße, bekannt aus DE 19521565, und metallhaltige Ruße, bekannt aus WO 98/42778 verwendet werden. Als Ausgangsruß für die Ozonoxidation können bevorzugt Gasruße, besonders bevorzugt feinteilige Gasruße wie zum Beispiel FW 285, FW 1 oder FW 18 der Firma Degussa-Hüls Aktiengesellschaft verwendet werden. Die Ozonoxidation der Ausgangsruße kann nach dem bekannten Verfahren aus DE 198 240 47 erfolgen.

[0011] Der ozonoxidierte Ruß kann Flüchtige-Bestandteile (DIN 53552) von größer 25%, bevorzugt größer 30%, enthalten. Die wäßrige Rußdispersion kann übliche, zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Tinte benötigte Zusätze wie beispielsweise Glykol, Polyvinylpyrrolidon, Isopropanol, 1,2-Propandiol oder pH-Regulierer enthalten. Der Rußgehalt in der fertigen Dispersion kann maximal 30%, bevorzugt maximal 15%, besonders bevorzugt 5-15%, betragen.

[0012] Der pH-Wert der fertigen Dispersion kann pH 4-12, bevorzugt pH 6-11, besonders bevorzugt pH 8-10, betragen.

[0013] Der ozonoxidierte Ruß besitzt eine große Anzahl an Oberflächengruppen. Deshalb ist kein Netzmittel zur Stabilisierung der wäßrigen Rußdispersion notwendig. Die erfindungsgemäße Rußdispersion hat den Vorteil einer niedrigeren Viskosität und einer hohen Oberflächenspannung. Durch die höhere Oberflächenspannung können kleinere Tröpfchen bei dem Ink-Jet-Verfahren und dadurch höhere optische Dichten auf dem Papier erzeugt werden. Zusätzlich kann eine geringere Verunreinigung des Druckkopfes erfolgen.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Rußdispersion, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ozonoxidierten Ruß gegebenenfalls unter Zugabe von Zusatzstoffen in Wasser dispergiert und gegebenenfalls für die Dispergierung Perlmühlern, Ultraschall-Geräte oder ein Ultra-Turrax verwendet. Im Anschluß an die Dispergierung kann die Rußdispersion zentrifugiert oder gefiltert werden.

[0015] Die erfindungsgemäßen wäßrigen Rußdispersionen können zur Herstellung von Tinten, Lacken und Druckfarben, insbesondere Ink-Jet-Tinten, Drucktinten und wasserbasierte Lacksysteme, verwendet werden.

Beispiele

[0016] Die erfindungsgemäßen Rußdispersionen werden wie folgt hergestellt:

1. Vorbereitung der Lösung

[0017] Zur Gesamtmenge destilliertes Wasser werden 50% der Menge an Zusatzstoffe zur pH-Wert Regulierung beigelegt und per Hand oder Rührer homogenisiert.

2. Einarbeitung des Rußes

[0018] Das ozonoxidierte Ruß wird per Hand oder mit einem Rührer in die vorbereitete Lösung eingearbeitet.

3. Dispergierung

[0019] Die in Punkt 2 vorbereitete Dispersion wird mit einem Ultraschall-Gerät dispergiert.

4. Nachbereitung der Dispersion

[0020] 24 h nach der Dispergierung wird die Restmenge an Zusatzstoffen zur pH-Wert Regulierung, sowie die Gesamtmenge 1,2-Propandiol unter Rühren zugegeben. Grobe Teilchen können von der erhaltenen Dispersion durch Zentrifugation oder Filtration abgetrennt werden.

[0021] In Tabelle 1 sind die analytischen Daten des ozonoxidierten Rußes dargestellt, der gemäß DE 19824047 Beispiel 1 hergestellt wird.

[0022] Die Zusammensetzung der wäßrigen Rußdispersion sowie ihre Eigenschaften sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1:

Gasruß FW 18 ozonoxidiert		
Flüchtige Bestandteile DIN 53552	%	31,5

Tabelle 2:

Bestandteile	Einheit	Vergleichsbeispiel	Beispiel
Farbruß FW 18	%	15	-
Farbruß FW 18 ozonoxidiert	%	-	10
Netzmittel: Lutensol A030	%	6	-
Hypermer CG6	%	2	-
1,2-Propandiol	%	-	6,7
Dest. Wasser	%	76,8	80,8
pH-Regulierer: Dimethylethanolamin	%	0,2	2,5
<b>Eigenschaften</b>			
Mittlerer Teilchendurchmesser	nm	90	85
pH-Wert		8,0	9,0
Viskosität, RT	MPas	10	2,6
Oberflächenspannung	MN/m	43	67

Tabelle 2: (fortgesetzt)

B standt ile	Einheit	Vergleichsbeispiel	Beispiel
Eigenschaften			
Optisch Dichte (Kopierpapier)		1,03	1,35

[0023] Die Oberflächenspannung wird mit der Plattenmethode nach DIN 53 914 (3/80) bei Raumtemperatur bestimmt.

[0024] Die mittlere Teilchengröße wird mit der Photonen-Korrelations-Spektroskopie bestimmt.

[0025] Die optische Dichte wird mit Mcbeth RD 918 Densitometer an Prüfdrucken, hergestellt auf einem Hewlett Packard Drucker 660 C, bestimmt.

[0026] Der pH-Wert wird direkt in der Rußdispersion mit einer handelsüblichen Meßelektrode bestimmt.

[0027] Die erfindungsgemäße wäßrige Rußdispersion zeigt eine niedrigere Viskosität, höhere Oberflächenspannung und eine höhere optische Dichte als das Vergleichsbeispiel.

[0028] Die bei der Herstellung der Rußdispersionen verwendeten Komponenten sind wie folgt charakterisiert:

[0029] Der Farbruß FW 18 ist ein Gasruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 15 nm.

[0030] Lutensol AO 30 ist ein nichtionisches Netzmittel (Hersteller: BASF).

[0031] Hypermer CG 6 ist ein nichtionisches Netzmittel, bestehend aus vernetzter Polyoxyethylenacrylsäure (Hersteller: ICI).

#### Patentansprüche

1. Wäßrige Rußdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß die Rußdispersion netzmittelfrei ist und mindestens einen ozonoxidierten Ruß enthält.

2. Wäßrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen ozonoxidierten Gasruß enthält.

3. Wäßrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ozonoxidierte Ruß Flüchtige Bestandteile von größer 25% enthält.

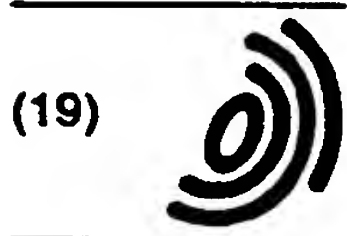
4. Wäßrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rußgehalt in der fertigen Dispersion maximal 30% beträgt.

5. Wäßrige Rußdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert zwischen 4 und 12 beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Rußdispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man ozonoxidierten Ruß gegebenenfalls unter Zugabe von Zusatzstoffen in Wasser dispergiert und gegebenenfalls für die Dispergierung Perlmühlen, Ultraschall-Geräte oder ein Ultra-Turrax verwendet.

7. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Rußdispersionen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Rußdispersion im Anschluß an die Dispergierung zentrifugiert oder gefiltert wird.

8. Verwendung der wäßrigen Rußdispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Ink-Jet-Tinten, Drucktinten und wasserbasierende Lacksysteme.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 099 735 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
12.06.2002 Patentblatt 2002/24

(51) Int. Cl. 7: **C09D 17/00, C09D 11/02,  
C09D 7/12**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(21) Anmeldenummer: 00124043.1

(22) Anmeldetag: 04.11.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: 11.11.1999 DE 19954260

(71) Anmelder: **Degussa AG**  
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:  
• **Kalbitz, Werner**  
63517 Rodenbach (DE)  
• **Karl, Alfons, Dr.**  
63584 Gründau (DE)  
• **Kleinhenz, Horst**  
63538 Grosskrotzenburg (DE)  
• **Tauber, Gerd**  
63500 Seligenstadt (DE)

(54) **Wässrige Rusdispersionen**

(57) Wässrige Rußdispersionen, wobei die Rußdispersionen netzmittelfrei sind und mindestens einen ozonoxidierten Ruß enthalten. Sie werden hergestellt, indem man den ozonoxidierten Ruß und die anderen Bestandteile in Wasser dispergiert.

Sie können zur Herstellung von Ink-Jet-Tinten, Drucktinten und wasserbasierende Lacksysteme verwendet werden.

EP 1 099 735 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 12 4043

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	EP 0 969 052 A (DEGUSSA) 5. Januar 2000 (2000-01-05) * Absätze '0018!', '0035!'; Tabelle 4 *	1-8	C09D17/00 C09D11/02 C09D7/12
P, X	EP 1 035 178 A (ORIENT CHEMICAL IND ; SEIKO EPSON CORP (JP)) 13. September 2000 (2000-09-13) * Absätze '0007!', '0008!', '0028!', '0034!', '0038!', '0039!', '0103!'; Ansprüche 1-3, 14 *	1-8	
X	EP 0 896 986 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 17. Februar 1999 (1999-02-17) * Absätze '0033!', '0081!'- '0083!', '0085!'- '0087!', '0089!', '0090!', '0192!', '0195!', '0196!', '0198! *	1-8	
A	EP 0 802 247 A (ORIENT CHEMICAL IND) 22. Oktober 1997 (1997-10-22) * Seite 7, Zeile 10 - Zeile 11; Ansprüche 1, 6, 7, 13 *	1-8	
A	EP 0 819 737 A (ORIENT CHEMICAL IND) 21. Januar 1998 (1998-01-21) * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 36; Ansprüche 1, 22, 24 * * Seite 16, Zeile 39 *	1-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Forschungsort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>11. April 2002</b>	Prüfer <b>Zeslawski, W</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.02 (Pol/C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 4043

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0969052	A	05-01-2000	DE	19824047 A1	02-12-1999
			AU	3230899 A	09-12-1999
			BR	9901678 A	14-12-1999
			CN	1237599 A	08-12-1999
			CZ	9901897 A3	15-12-1999
			EP	0969052 A1	05-01-2000
			HR	990159 A1	29-02-2000
			HU	9901765 A1	28-12-1999
			JP	11349849 A	21-12-1999
			PL	333453 A1	06-12-1999
			TR	9901178 A2	21-07-2000
			ZA	9903607 A	26-11-1999
EP 1035178	A	13-09-2000	EP	1035178 A2	13-09-2000
			JP	2000319572 A	21-11-2000
EP 0896986	A	17-02-1999	JP	10195331 A	28-07-1998
			JP	10212426 A	11-08-1998
			JP	10324818 A	08-12-1998
			EP	0896986 A1	17-02-1999
			US	6123759 A	26-09-2000
			CN	1230972 A	06-10-1999
			WO	9830638 A1	16-07-1998
			JP	10237349 A	08-09-1998
EP 0802247	A	22-10-1997	JP	9286938 A	04-11-1997
			JP	10007968 A	13-01-1998
			EP	0802247 A2	22-10-1997
			US	5846307 A	08-12-1998
EP 0819737	A	21-01-1998	JP	10036726 A	10-02-1998
			JP	10036727 A	10-02-1998
			JP	10067957 A	10-03-1998
			EP	0819737 A2	21-01-1998
			US	5861447 A	19-01-1999

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82